



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 56 963.0

**Anmeldetag:** 05. Dezember 2002

**Anmelder/Inhaber:** Hilti Aktiengesellschaft, Schaan/LI

**Bezeichnung:** Verfahren zur Steuerung der Expansionseigenschaften von thermisch expandierbaren Schwefelsäure-Graphitpartikeln und deren Verwendung

**IPC:** C 01 B, C 09 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 30. April 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Joost

# TER MEER STEINMEISTER & PARTNER GbR

PATENTANWÄLTE - EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

Dr. Nicolaus ter Meer, Dipl.-Chem.  
Peter Urner, Dipl.-Phys.  
Gebhard Merkle, Dipl.-Ing. (FH)  
Bernhard P. Wagner, Dipl.-Phys.  
Mauerkircherstrasse 45  
D-81679 MÜNCHEN

Helmut Steinmeister, Dipl.-Ing.  
Manfred Wiebusch

Artur-Ladebeck-Strasse 51  
D-33617 BIELEFELD

Case: C085 Graphitexpansion

05.12.2002

tM/hg

**Hilti Aktiengesellschaft**

Feldkircherstrasse 100

9494 Schaan

**Liechtenstein**

---

**Verfahren zur Steuerung der Expansionseigenschaften von thermisch  
expandierbaren Schwefelsäure-Graphitpartikeln und deren Verwendung**

---

1

**Beschreibung**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Steuerung der Expansions-  
eigenschaften von thermisch expandierbaren Schwefelsäure-Graphitpartikeln und die Verwendung der in dieser Weise erhältlichen Schwefelsäure-Graphitpartikel als intumeszierendes Brandschutzadditiv für die Herstellung von Flammenschutz-Zusammensetzungen zum Beispiel für Brandschutz-Abdichtungen von Durchbrüchen, Durchführungen und sonstigen Öffnungen in Wänden, Böden und/oder Decken von Gebäuden.

10

15

20

Thermisch expandierbare Schwefelsäure-Graphitpartikel beziehungsweise teilchenförmiger, thermisch expandierbarer Schwefelsäure-Graphit ist auch als Blähgraphit bekannt und im Handel erhältlich. Es handelt sich dabei um Teilchen, die zwischen den Gitterschichten des kristallinen Graphits eingelagerte Fremdbestandteile (Intercalate) enthalten. Solche expandierbaren Graphit-Intercalationsverbindungen werden üblicherweise dadurch hergestellt, daß man Graphitteilchen in einer Lösung dispergiert, die ein Oxidationsmittel und die einzulagernde Gastverbindung enthält. Üblicherweise angewandte Oxidationsmittel sind Salpetersäure, Kaliumchlorat, Chromsäure, Kaliumpermanganat und dergleichen. Als einzulagernde Verbindung wird bei Schwefelsäure-Graphitpartikeln konzentrierte Schwefelsäure eingesetzt.

25

30

Ein Verfahren zur Herstellung solcher Schwefelsäure-Graphitpartikel ist beispielsweise aus der US-Patentschrift 4,091,083 bekannt, welches darin besteht, daß man kristalline Graphitteilchen in Schwefelsäure dispergiert, die Mischung unter Zugabe von Wasserstoffperoxid rührt und das Rühren so lange fortsetzt, bis die Schwefelsäure in den Graphit eingelagert worden ist. Anschließend wird die überschüssige Säure abgetrennt, die in dem Festprodukt vorhandene restliche Säure durch mehrfaches Waschen mit Wasser entfernt und das Material getrocknet.

35

Die Graphit-Intercalationsverbindungen und damit auch Schwefelsäure-Graphitpartikel unterliegen beim Erhitzen auf eine Temperatur oberhalb der sogenannten Onset-Temperatur einer starken Volumenzunahme mit Expansionsfaktoren von mehr als 200, die dadurch verursacht wird, daß die in der Schichtstruktur des Graphits eingelagerte Intercalatverbindung durch das schnelle Erhitzen auf diese Temperatur unter Bildung gasförmiger Stoffe zer-

1 setzt wird, wodurch die Graphitpartikel senkrecht zur Schichtebene expan-  
dieren und aufgebläht werden. Dieses Expansionsverhalten wird beispielswei-  
se in intumeszierenden Massen ausgenützt, die insbesondere zur Brand-  
schutz-Abdichtung von Kabeln- und Rohrdurchführungen durch Wände und  
5 Decken von Gebäuden eingesetzt werden. Im Brandfall erfolgt nach dem Er-  
reichen der Onset-Temperatur eine Ausdehnung der Graphitteilchen und da-  
mit der die Durchführung abdichtenden intumeszierenden Masse, so daß  
auch nach dem Abbrennen der durch die Durchführung geführten Kabel-Iso-  
lierungen und/oder Kunststoffrohre der Durchbruch des Feuers durch die  
10 Durchführung verhindert beziehungsweise verzögert wird.

Die Onset-Temperatur ist als die Temperatur definiert, bei der der thermische  
Expansionsprozeß des intumeszierenden Systems, also hier der thermisch ex-  
pandierbaren Schwefelsäure-Graphitpartikel beginnt, das heißt die Tempera-  
15 tur zu Beginn des Expansionsvorganges. Die herkömmlichen und im Handel  
erhältlichen Blähgraphittypen verfügen lediglich über sehr eingeschränkte  
Onset-Temperaturen von ca. 150°C, ca. 160°C, ca. 200°C. Darüber hinaus  
sind sie im Hinblick auf ihr Expansionseigenschaften, das heißt also das Ex-  
pansionsvolumen, die Expansionsgeschwindigkeit im Bereich des Onset, die  
20 Temperaturen bei denen ein Prozentsatz des maximalen Expansionsvolumens  
erreicht ist und des mittleren Expansionskoeffizienten, festgelegt.

Es besteht jedoch ein starkes Bedürfnis dafür, diese Expansionseigenschaf-  
ten von thermisch expandierbaren Graphitpartikeln gezielt beeinflussen zu  
25 können, um eine bessere Anpassung an die bei der speziellen Anwendung an-  
zustrebenden Eigenschaften zu ermöglichen, namentlich bei der Anwendung  
solcher Graphitpartikel als intumeszierende Brandschutzadditive für die Her-  
stellung von Flammschutz-Zusammensetzungen. Zu diesem Anwendungs-  
zweck wäre es erwünscht, eine größere Variationsbreite der oben angespro-  
30 chenen Expansionseigenschaften solcher Graphitteilchen gezielt zu ermögli-  
chen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht also darin, ein Verfahren an-  
zugeben, mit dem es möglich wird, in einfacher Weise die Expansionseigen-  
35 schaften von thermisch expandierbaren Schwefelsäure-Graphitpartikeln ge-  
zielt zu beeinflussen, namentlich im Hinblick auf das Expansionsvolumen,  
die Expansionsgeschwindigkeit und den mittleren Expansionskoeffizienten.

1 Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß diese Aufgabe dadurch gelöst  
werden kann, daß durch Waschen der durch Umsetzung von Graphitteilchen  
mit Schwefelsäure in Gegenwart eines Oxidationsmittels hergestellten Schwe-  
felsäure-Graphitpartikel mit einer wässrigen Waschflüssigkeit die bestimmte,  
5 die Expansionseigenschaften beeinflussende Verbindungen enthält, das Ex-  
pansionsverhalten gezielt beeinflußt werden kann.

Demzufolge wird die oben genannte Aufgabe gelöst durch das Verfahren ge-  
mäß Hauptanspruch. Die Unteransprüche betreffen bevorzugte Ausführungs-  
10 formen dieses Erfindungsgegenstandes sowie die Verwendung der mit Hilfe  
dieses Verfahrens erhältlichen, thermisch expandierbaren Schwefelsäure-  
Graphitpartikel als intumeszierendes Brandschutzadditiv für die Herstellung  
von Flammenschutz-Zusammensetzungen, insbesondere intumeszierende Mas-  
sen beispielsweise für Brandschutz-Abdichtungen von Durchbrüchen, Durch-  
15 führungen und sonstigen Öffnungen in Wänden, Böden und/oder Decken von  
Gebäuden.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Steuerung der Ex-  
pansionseigenschaften von thermisch expandierbaren Schwefelsäure-Graphit-  
20 partikeln, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die durch Umsetzung  
von Graphitpartikeln mit Schwefelsäure in Gegenwart eines Oxidationsmittels  
hergestellten Schwefelsäure-Graphitpartikel mit einer die Expansionseigen-  
schaften beeinflussende Verbindungen enthaltenden wässrigen Waschflüssig-  
keit bis zu einem pH-Wert im Bereich von 2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 7, ge-  
25 messen in der von den gewaschenen Schwefelsäure-Graphitpartikeln abge-  
trennten Waschflüssigkeit, wäscht und dann trocknet.

Vorzugsweise wendet man bei der Herstellung der Schwefelsäure-Graphitpar-  
tikel ein Verhältnis von Schwefelsäure zu Oxidationsmittel im Bereich von  
30 200:1 bis 1:100, vorzugsweise im Bereich von 100:1 bis 1:1 an. Als Oxidati-  
onsmittel lassen sich neben Wasserstoffperoxid, anorganische Peroxide, Ioda-  
te, Bromate, Braunstein, Permanganate, Perchlorate, Cr(IV)-Verbindungen,  
Peroxodisulfate, Halogene, Salpetersäure, das heißt alle nach dem Stand der  
Technik gebräuchlichen Oxidationsmittel zur Intercalation von Schwefelsäure  
35 und organischen Säuren sowie anorganischen Säuren im Gemisch mit organi-  
schen Säuren im Graphit verwenden.

- 1 Bei der Herstellung der Schwefelsäure-Graphitpartikel kann bei einer Reakti-  
onstemperatur von -10 bis 100°C, vorzugsweise 10 bis 50°C und einer Reakti-  
onszeit von 3 Minuten bis 48 Stunden gearbeitet werden. Der Waschvorgang  
mit der erfindungsgemäß eingesetzten Waschflüssigkeit erfolgt normalerweise  
5 bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 90°C und vorzugsweise bei einer  
Temperatur im Bereich von 10 bis 50°C bei einer Verweilzeit der Schwefelsäu-  
re-Graphitpartikel in der Waschflüssigkeit von 10 Sekunden bis 1 Stunde,  
vorzugsweise von 1 Minute bis 15 Minuten.
- 10 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Wasch-  
flüssigkeit als die Expansionseigenschaften der Schwefelsäure-Graphitparti-  
kel beeinflussende Verbindung mindestens einen Vertreter der Sulfate, Hydro-  
gensulfate, Sulfite, Hydrogensulfite, Nitrate, Phosphate, Hydrogenphosphate,  
Dihydrogenphosphate und Acetate von Natrium, Kalium, Magnesium, Man-  
15 gan, Eisen, Kupfer, Zink und Aluminium; Wasserstoffperoxid, Iodsäure,  
Bromsäure, Permangansäure, Perchlorsäure und Peroxodischwefelsäure; Per-  
oxide, Iodate, Bromate, Permanganate, Perchlorate und Peroxodisulfate von  
Natrium und Kalium; Natriumsalze von Benzolsulfonsäure, Benzol-1,3-disul-  
fonsäure, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylbenzolsulfonsäuren, Naphthalinsulfonsäure, aromati-  
schen und aliphatischen Aminosulfonsäuren und C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylsulfonsäuren;  
20 Natrium-C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-alkylsulfate; Natriumsalze von gesättigten oder ungesättigten,  
aliphatischen C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Carbonsäuren; und gesättigte oder ungesättigte, alipa-  
tische, quartäre Ammoniumsalze der Formel  $N(R)_4^+ X^-$ , in der R unabhängig  
voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylgruppen und X<sup>-</sup> ein Anion bedeuten, umfassenden  
25 Gruppe in gelöster oder dispergierter Form.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält  
die bei dem Verfahren eingesetzte Waschflüssigkeit die die Expansionseigen-  
schaften beeinflussende Verbindung in einer Konzentration von 10<sup>-5</sup> bis  
30 10 Mol/l, vorzugsweise 10<sup>-4</sup> bis 1 Mol/l.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung enthält die Waschflüssigkeit als  
das Expansionsvolumen [%·mg<sup>-1</sup>] der Schwefelsäure-Graphitpartikel erhöhen-  
de Verbindung mindesten einen Vertreter der Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>,  
35 ZnSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, NaBrO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COONa, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Natriumbenzol-  
sulfonat, Naphthalintrisulfonsäure-Trinatriumsalz, Natrium-1-butansulfonat,  
Natrium-1-decansulfonat, Natrium-dodecylbenzolsulfonat, Toluolsulfonsäure-

- 1 Natriumsalz, Tetraethylammoniumbromid, Decyl-trimethylammoniumbromid,  
Dodecyl-trimethylammoniumbromid, Tetradecyl-trimethylammoniumbromid,  
Octadecyl-trimethylammoniumchlorid, Natriumacetat, Natriumpropionat, Na-  
triumstearat, Natriumoleat und Natriumbenzoat umfassenden Gruppe in ge-  
5 löster oder dispergierter Form.

- Einer weiteren Ausführungsform der Erfindung zufolge enthält die Waschflüs-  
sigkeit als die Expansionsgeschwindigkeit [ $\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ] der Schwefelsäure-Gra-  
phitpartikel im Bereich Onset erhöhende Verbindung mindestens einen Vertre-  
10 ter der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  
 $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaBrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , Natriumbenzolsulfonat in einer  
Konzentration von weniger als 0,0125 Mol/l, Natrium-1-butansulfonat, Natri-  
um-1-decansulfonat, Natrium-dodecylbenzolsulfonat, Toluolsulfonsäure-Na-  
triumsalz, Tetraethylammoniumbromid, Dodecyl-trimethylammoniumbromid,  
15 Octadecyl-trimethylammoniumchlorid, Natriumacetat, Natriumpropionat, Na-  
triumstearat, Natriumoleat und Natriumbenzoat umfassenden Gruppe in ge-  
löster oder dispergierter Form.

- Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die Waschflüs-  
20 sigkeit als den mittleren Expansionskoeffizienten [ $\text{K}^{-1}$ ] der Schwefelsäure-Gra-  
phitpartikel erhöhende Verbindung mindestens einen Vertreter der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  
 $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{NaBrO}_3$ ,  
 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , Natriumbenzolsulfonat, Natrium-1-butansulfonat, Natrium-1-de-  
cansulfonat, Toluolsulfonsäure-Natriumsalz, Tetraethylammoniumbromid,  
25 Decyl-trimethylammoniumbromid, Dodecyl-trimethylammoniumbromid, Tetra-  
decyl-triethylammoniumbromid, Octadecyl-trimethylammoniumchlorid, Natri-  
umacetat, Natriumpropionat, Natriumstearat, Natriumoleat und Natriumben-  
zoat umfassenden Gruppe in gelöster oder dispergierter Form.

- 30 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält  
die Waschflüssigkeit als das Expansionsvolumen [ $\% \cdot \text{mg}^{-1}$ ] der Schwefelsäure-  
Graphitpartikel erniedrigende Verbindung mindestens einen Vertreter der  
 $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ , Naphthalinsulfonsäure-Natriumsalz,  
Naphthalin-1,5-disulfonsäure-Dinatriumsalz und Natriumcaprylat umfassen-  
35 den Gruppe in gelöster oder dispergierter Form.

1 Einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung zufolge enthält  
die Waschflüssigkeit als die Expansionsgeschwindigkeit [ $\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ] der Schwefel-  
säure-Graphitpartikel im Bereich Onset erniedrigende Verbindung mindesten  
5 einen Vertreter der  $\text{FeSO}_4$ , Natriumbenzolsulfonat in einer Konzentration von  
 $\geq 0,0125 \text{ Mol/l}$ , Decyl-trimethylammoniumbromid, Tetradecyl-trimethylammo-  
niumbromid, Naphthalinsulfonsäure-Natriumsalz, Naphthalin-1,5-disulfon-  
säure-Dinatriumsalz, Naphthalintrisulfonsäure-Trinatriumsalz, und Natrium-  
caprylat umfassenden Gruppe in gelöster oder dispergierter Form.

10 Einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung gemäß enthält  
die Waschflüssigkeit als den mittleren Expansionskoeffizienten [ $\text{K}^{-1}$ ] der  
Schwefelsäure-Graphitpartikel erniedrigende Verbindung mindesten einen  
Vertreter der  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ , Naphthalinsulfonsäure-Natrium-  
salz, Naphthalin-1,5-disulfonsäure-Dinatriumsalz, Naphthalintrisulfonsäure-  
15 Trinatriumsalz, Natrium-dodecylbenzolsulfonat und Natriumcaprylat umfas-  
senden Gruppe in gelöster oder dispergierter Form.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es  
sich bei den mit Schwefelsäure in Gegenwart eines Oxidationsmittels umge-  
setzten Graphitpartikeln um vermahlenden kristallinen Graphit in Form von  
20 Teilchen mit einer Teilchengröße von 0,05 mm bis 1 mm, vorzugsweise  
0,075 mm bis 0,7 mm, wobei vorzugsweise die Teilchengrößenverteilung so  
ist, daß 80% der eingesetzten Graphitpartikel eine Teilchengröße von größer  
als 0,3 mm aufweisen, weil mit zunehmender Teilchengröße die Expansionsei-  
25 genschaften des Graphits besser werden.

Mit Vorteil erfolgt die Umsetzung mit Schwefelsäure unter Anwendung eines  
Gewichtsverhältnisses von 100 bis 300 Gewichtsteilen 95 bis 97%-iger, vor-  
zugsweise 96%-iger Schwefelsäure pro 100 Gewichtsteile der Graphitpartikel,  
30 wobei als Oxidationsmittel vorzugsweise Wasserstoffperoxid oder Salpetersäu-  
re eingesetzt wird. Nach der Umsetzung beträgt der pH-Wert der Graphitparti-  
kel in Abhängigkeit von der angewandten Schwefelsäurekonzentration etwa -  
7. Erfindungsgemäß wird mit der die Expansionseigenschaften beeinflussen-  
den Verbindungen enthaltenden wässrigen Waschflüssigkeit bis zu einem pH-  
35 Wert im Bereich von 2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 7 und noch bevorzugter 3 bis  
4 gewaschen. Die Trocknung erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur im Be-



- 1 reich von 50°C bis 120°C bis zu einem Restfeuchtegehalt der Graphitpartikel  
von vorzugsweise  $\leq 1,5\%$ .

- 5 Die Messung der Expansionseigenschaften der erfindungsgemäß hergestellten  
Schwefelsäure-Graphitpartikel erfolgt mit Hilfe der thermomechanischen Ana-  
lyse (TMA). Mit der thermomechanischen Analyse (TMA) werden Dimensions-  
änderungen der Schwefelsäure-Graphitpartikel als Funktion der Temperatur  
und der Zeit gemessen. Hierzu wird die Probe auf einen Probenträger aufge-  
bracht und die Dimensionsänderung der Probe mit Hilfe einer Messsonde in  
10 Abhängigkeit von der Aufheiztemperatur und der Aufheizzeit gemessen und  
aufgezeichnet. Hierzu wird die pulverförmige Probe aus den Schwefelsäure-  
Graphitpartikeln in einen Korundtiegel eingebracht, der mit einem Stahltiegel  
abgedeckt wird. Dieser Stahltiegel gewährleistet bei der Ausdehnung der Pro-  
be die ruckfreie Übertragung der Dimensionsänderung der Probe auf die  
15 Messsonde, welche mit der Oberseite des Stahltiegels in mechanischem Kon-  
takt steht und mit einer einstellbaren Auflast beaufschlagt werden kann.

- Bei der Durchführung der Bestimmung des Expansionsverhaltens unter An-  
wendung dieser Meßeinrichtung wurden die folgenden Bedingungen eingehal-  
20 ten:

- |                       |  |
|-----------------------|--|
| Temperaturprogramm:   | Dynamischer Modus (mit vorgeschalteter iso-<br>thermer Phase während 5 Minuten bei 25°C) |
| Aufheizrate:          | 10°C /min  |
| 25 Temperaturbereich: | 25°C bis 500°C   |
| Analysengas:          | Synthetische Luft  |
| Flußrate:             | 50 ml /min   |
| Auflast:              | 0,06 N   |
| Probengefäß:          | 150 µl Korundtiegel + 150µl Stahltiegel (als<br>30 Deckel                                |

Als Ergebnis der in dieser Weise durchgeführten thermomechanischen Analy-  
se erhält man die in der

- 35 **Figur 1** der beigefügten Zeichnung dargestellte TMA-Kurve  
einer Graphitintercalationsverbindung.

1 Wie in dieser Figur 1 dargestellt ist, ist der Onset der Schwefelsäure-Graphitpartikel mathematisch als Schnittpunkt der Basislinie vor der Längenänderung der Probe und der Wendetangente der Expansionskurve definiert.

5 Die Expansionsgeschwindigkeit des untersuchten intumeszierenden Materials im Bereich des Onset ist gleich der Steigung dieser Wendetangente. Die Einheit der Expansionsgeschwindigkeit ist demzufolge [% · °C<sup>-1</sup>].

Das Expansionsvolumen entspricht der horizontalen Stufe zwischen der Basislinie und dem Maximum der Kurve. Es gibt die Ausdehnung der Substanz [%] beziehungsweise der Ausgangslänge  $\bar{L}_0$  wieder. Da bei diesen Messungen das Volumen von der eingewogenen Substanzmenge abhängig ist, wird das Expansionsvolumen auf die Einwaage normiert. Als Einheit resultiert die Ausdehnung in [% · mg<sup>-1</sup>]. Die Werte T<sub>25</sub>, T<sub>50</sub>, T<sub>75</sub> und T<sub>100</sub> geben die Temperaturen in [°C] wieder, bei denen 25%, 50%, 75% beziehungsweise 100% des maximalen Volumens erreicht worden ist.

Wie aus der Figur 1 ersichtlich ist, gibt die Steigung der Wendetangente lediglich Auskunft über die Anfangsgeschwindigkeit der Expansion. Um das gesamte Expansionsverhalten darstellen zu können, eignet sich die Betrachtung des mittleren Expansionskoeffizienten  $\bar{\alpha}$  in [K<sup>-1</sup>] zwischen dem Onset und dem Maximum der Kurve (=T<sub>100</sub>). Der mittlere Expansionskoeffizient ist definiert als

$$\bar{\alpha} = L_0^{-1} \cdot \Delta L \cdot \Delta T^{-1}$$

worin  $\Delta L$  für die durch die Temperaturänderung  $\Delta T$  hervorgerufene Längenänderung der Probe steht.


Sämtliche Messungen erfolgten mit Graphitproben vergleichbarer Partikelgrößenverteilung im Bereich von 250 bis 400 µm. Dies wurde durch Sieben der jeweiligen Graphittypen gewährleistet.

In den nachfolgenden Beispielen sind die Expansionsparameter der hergestellten Schwefelsäure-Graphitpartikel als das normierte Expansionsvolumen,

- 1 die Expansionsgeschwindigkeit im Bereich des Onset, mittlerer Expansions-  
koeffizient sowie die Temperaturen  $T_{25}$ ,  $T_{50}$ ,  $T_{75}$  und  $T_{100}$  angegeben. Teilwei-  
se wird bei den Messungen eine mehrstufige Expansion beobachtet. Für diese  
Fälle sind jeweils die Expansionsgeschwindigkeiten im Bereich Onset-Tempe-  
5 raturen 1 und 2 (Onset 1 beziehungsweise Onset 2), sowie die Expansionsge-  
schwindigkeit zwischen den Onsets angegeben.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

### 10 BEISPIEL 1

 In der folgenden Tabelle sind die Expansionsparameter zweier typischer kom-  
merzieller Blähgraphittypen aufgeführt.

15 **Tabelle 1**

	Schwefelsäure- graphit	Schwefelsäure/ Salpetersäure- graphit
Expansionsvolumen bzgl. Einwaage in [% · mg <sup>-1</sup> ]	245	192
20 $T_{25}$ in [°C]	237	219
$T_{50}$ in [°C]	255	243
$T_{75}$ in [°C]	278	252
$T_{100}$ in [°C]	361	268
Expansionsgeschwindigkeit im Bereich Onset 1 in [% · °C <sup>-1</sup> ]	8,15	12,74
Expansionsgeschwindigkeit im Bereich Onset 1 und 2 in [% · °C <sup>-1</sup> ]	-	3,39
25 Expansionsgeschwindigkeit im Bereich Onset 2 in [% · °C <sup>-1</sup> ]	-	29,47
Mittlerer Expansionskoeffizient zwischen TMA-Onset 1 und $T_{100}$ in [K <sup>-1</sup> ]	0,089	0,112

### 30 BEISPIEL 2

Zur Verdeutlichung der erfindungsgemäß erreichten Einstellbarkeit des Ex-  
pansionsverhaltens wurden zum Vergleich Schwefelsäure-Graphitpartikel wie  
folgt hergestellt, und lediglich mit Wasser als Waschflüssigkeit gewaschen.

- 1 Die in diesem Beispiel und den folgenden Beispielen eingesetzten Graphitpartikel besaßen eine Teilchengröße im Bereich von 0,05 mm bis 1 mm, wobei 80% der Partikel eine Teilchengröße von größer als 0,3 mm aufwiesen.
- 5 5,0 g (0,42 Mol) Graphitpartikel werden in einem 100 ml Rundkolben vorgelegt, mit 1,0 ml (0,01 Mol) 30%-igem Wasserstoffperoxid und 7,5 ml Schwefelsäure (95% bis 97%) versetzt und bei Raumtemperatur während 19 Stunden gerührt. Anschließend wird mit Wasser bis zu einem pH-Wert von 3 bis 4 gewaschen. Die anschließende Trocknung der Schwefelsäure-Graphitpartikel
- 10 erfolgt bei 60°C im Trockenschrank.

Andererseits erfolgt das Waschen der erhaltenen rohen Schwefelsäure-Graphitpartikel erfindungsgemäß unter Verwendung einer Waschflüssigkeit, welche in der nachfolgenden Tabelle 2 angegebene Metallsulfate als die Expansioneigenschaften beeinflussende Verbindung in einer Konzentration von jeweils 0,125 M enthält, ebenfalls bis zu einem pH-Wert von 3 bis 4.

Die Eigenschaften der in dieser Weise hergestellten Schwefelsäure-Graphitpartikel sind in der nachfolgenden Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

	Vergleich Wasser als Waschflüssigkeit	Wässrige 0,125 M-Lösungen der Sulfate von:			
		Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
Expansionsvolumen bzgl. Einwage in [% · mg <sup>-1</sup> ]	221	338	313	299	103
T <sub>25</sub> in [°C]	236	232	239	232	449
T <sub>50</sub> in [°C]	257	254	262	248	459
T <sub>75</sub> in [°C]	287	285	295	266	468
T <sub>100</sub> in [°C]	369	379	392	340	500
Expansionsgeschwindigkeit im Bereich Onset 1 in [% · °C <sup>-1</sup> ]	2,33	30,21	21,68	28,24	17,62
Expansionsgeschwindigkeit im Bereich Onset 1 und 2 in [% · °C <sup>-1</sup> ]	1,03	-	-	-	-
Expansionsgeschwindigkeit im Bereich Onset 2 in [% · °C <sup>-1</sup> ]	14,88	-	-	-	-
Mittlerer Expansionskoeffizient zwischen TMA-Onset 1 und T <sub>100</sub> in [K <sup>-1</sup> ]	0,071	0,116	0,102	0,135	0,089

1

Tabell 2 (Fortsetzung)

	Vergleich Wasser als Waschflüssig- keit	Wässrige 0,125 M-Lösungen der Sulfate von:			
		Fe <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>
5 Expansionsvolumen bzgl. Ein- waage in [% · mg <sup>-1</sup> ]	221	81	276	271	232
T <sub>25</sub> in [°C]	236	383	246	246	241
T <sub>50</sub> in [°C]	257	416	259	261	257
T <sub>75</sub> in [°C]	287	442	284	290	280
T <sub>100</sub> in [°C]	369	493	366	366	360
10 Expansionsgeschwindigkeit im Bereich Onset 1 in [% · °C <sup>-1</sup> ]	2,33	0,39	29,65	30,82	20,30
Expansionsgeschwindigkeit im Bereich Onset 1 und 2 in [% · °C <sup>-1</sup> ]	1,03	1,89	-	-	-
Expansionsgeschwindigkeit im Bereich Onset 2 in [% · °C <sup>-1</sup> ]	14,88	5,24	-	-	-
15 Mittlerer Expansionskoeffizi- ent zwischen TMA-Onset 1 und T <sub>100</sub> in [K <sup>-1</sup> ]	0,071	0,013	0,116	0,112	0,096

Aus der obigen Tabelle 2 läßt sich entnehmen, daß die Expansionseigenschaf-  
ten der erhaltenen Schwefelsäure-Graphitpartikel in Abhängigkeit von der Art  
der in der Waschlösung eingesetzten Metallsulfate gezielt variiert werden kön-  
nen und zwar in Abhängigkeit von den Metallkationen in unterschiedlicher  
Richtung. So führt die Verwendung von Eisen(II)-sulfat im Vergleich zu dem  
lediglich mit Wasser gewaschenen Schwefelsäure-Graphit zu einer Erniedri-  
gung der Expansionsgeschwindigkeit und des mittleren Expansionskoeffizien-  
ten, während sich diese Eigenschaften mit den anderen Sulfaten erhöhen las-  
sen.

### BEISPIEL 3

Dieses Beispiel verdeutlicht den Einfluß der Natriumsulfat-Konzentration in  
der Waschflüssigkeit auf die Expansionseigenschaften der Schwefelsäure-  
Graphitpartikel.

Hierzu werden 5,0 g (0,42 Mol) der in den obigen Beispielen eingesetzten  
Graphitteilchen in einem 100 ml Rundkolben vorgelegt, mit 1,0 ml (0,01 Mol)  
30%-igem Wasserstoffperoxid und 7,5 ml Schwefelsäure (95% bis 97%) ver-  
setzt und bei Raumtemperatur während 19 Stunden gerührt. Anschließend

1 wird mit einer wässrigen Natriumsulfatlösung in variierenden Konzentrationen von 0,0125 M bis 0,125 M bis zu einem pH-Wert von 3 bis 4 gewaschen. Die anschließende Trocknung der Graphitpartikel erfolgt bei 60°C im Trockenschrank.

5

Die Expansionseigenschaften der erhaltenen Schwefelsäure-Graphitpartikel sind in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

10

	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,125 M)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,0625 M)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,025 M)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,0125 M)
Expansionsvolumen bzgl. Einwaage in [% · mg <sup>-1</sup> ]	338	371	331	336
T <sub>25</sub> in [°C]	232	226	266	264
T <sub>50</sub> in [°C]	254	246	283	279
15 T <sub>75</sub> in [°C]	285	275	317	312
T <sub>100</sub> in [°C]	379	369	396	391
Expansionsgeschwindigkeit im Bereich Onset 1 in [% · °C <sup>-1</sup> ]	30,21	30,47	36,30	39,77
Expansionsgeschwindigkeit im Bereich Onset 1 und 2 in [% · °C <sup>-1</sup> ]	-	-	-	-
20 Expansionsgeschwindigkeit im Bereich Onset 2 in [% · °C <sup>-1</sup> ]	-	-	-	-
Mittlerer Expansionskoeffizient zwischen TMA-Onset 1 und T <sub>100</sub> in [K <sup>-1</sup> ]	0,116	0,125	0,133	0,134

25

Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, daß durch Variation der Natriumsulfatkonzentration in der Waschflüssigkeit die Expansionseigenschaften, namentlich das Expansionsvolumen, die Expansionsgeschwindigkeit und der mittlere Expansionskoeffizient, gezielt beeinflußt werden können.

30

Aus der obigen Tabelle 3 läßt sich insbesondere erkennen, daß das Expansionsvolumen nahezu unabhängig von der eingesetzten Natriumsulfat-Konzentration ist, wobei sämtliche Konzentrationen zu einer Steigerung des Expansionsvolumens führen. Andererseits nimmt die Expansionsgeschwindigkeit im Bereich des Onsets mit steigender Natriumsulfat-Konzentration ab. Gleiches gilt für den mittleren Expansionskoeffizienten. Damit ist es in Abhängigkeit von der eingesetzten Natriumsulfat-Konzentration aber ohne weiteres mög-

35

- 1 lich, die Expansionsgeschwindigkeit und den Expansionskoeffizienten unab-  
hängig von dem Expansionsvolumen einzustellen.

#### BEISPIEL 4

5

Bei diesem Beispiel werden die nach der in Beispiel 2 angegebenen Verfah-  
rensweise erhaltenen Schwefelsäure-Graphitpartikel mit wässrigen Lösungen  
von Oxidationsmitteln gewaschen, wobei deren Konzentration jeweils 0,05 M  
beträgt.

10

Die Eigenschaften der in dieser Weise hergestellten Schwefelsäure-Graphit-  
partikel sind in der nachfolgenden Tabelle 4 zusammengestellt.

**Tabelle 4**

15

	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	KMnO <sub>4</sub>	NaBrO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Expansionsvolumen bzgl. Ein- waage in [% · mg <sup>-1</sup> ]	297	209	330	153
T <sub>25</sub> in [°C]	244	277	261	219
T <sub>50</sub> in [°C]	265	312	280	308
T <sub>75</sub> in [°C]	302	357	311	365
T <sub>100</sub> in [°C]	365	435	385	430
Expansionsgeschwindigkeit im Bereich Onset 1 in [% · °C <sup>-1</sup> ]	28,53	9,71	33,89	4,62
Expansionsgeschwindigkeit im Bereich Onset 1 und 2 in [% · °C <sup>-1</sup> ]	-	2,12	-	-
Expansionsgeschwindigkeit im Bereich Onset 2 in [% · °C <sup>-1</sup> ]	-	7,88	-	-
Mittlerer Expansionskoeffizi- ent zwischen TMA-Onset 1 und T <sub>100</sub> in [K <sup>-1</sup> ]	0,120	0,061	0,135	0,033

20

25

- 30 Der obigen Tabelle 4 läßt sich entnehmen, daß sich in Abhängigkeit von der  
Art des eingesetzten Oxidationsmittels das Expansionsverhalten der Graphit-  
partikel gezielt variieren läßt, indem einerseits eine Steigerung des Expansi-  
onsvolumens, der Expansionsgeschwindigkeit und des mittleren Expansions-  
koeffizienten und andererseits bei Verwendung von Kaliumpermanganat und  
35 Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel eine Verringerung dieser Eigenschaf-  
ten verursacht wird.

1 **BEISPIEL 5**

Das folgende Beispiel verdeutlicht den Einfluß von verschiedenen Anionen und von Kationenmischungen in der Waschflüssigkeit, wobei die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen jeweils mit einer Konzentration von 0,125 M eingesetzt worden sind. Die Eigenschaften der erhaltenen Schwefelsäure-Graphitpartikel sind in der nachfolgenden Tabelle 5 zusammengestellt.

10 **Tabelle 5**

	NaNO <sub>3</sub>	NaOAc	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / ZnSO <sub>4</sub>
Expansionsvolumen bzgl. Einwaage in [% · mg <sup>-1</sup> ]	175	254	328	313
T <sub>25</sub> in [°C]	200	247	239	256
15 T <sub>50</sub> in [°C]	274	274	256	283
T <sub>75</sub> in [°C]	320	313	289	322
T <sub>100</sub> in [°C]	406	379	379	391
Expansionsgeschwindigkeit im Bereich Onset 1 in [% · °C <sup>-1</sup> ]	28,62	17,50	30,97	34,56
20 Expansionsgeschwindigkeit im Bereich Onset 1 und 2 in [% · °C <sup>-1</sup> ]	0,26	-	-	-
Expansionsgeschwindigkeit im Bereich Onset 2 in [% · °C <sup>-1</sup> ]	7,03	-	-	-
25 Mittlerer Expansionskoeffizient zwischen TMA-Onset 1 und T <sub>100</sub> in [K <sup>-1</sup> ]	0,046	0,094	0,117	0,118

Aus der obigen Tabelle läßt sich entnehmen, daß bei Verbindung von Natriumnitrat als die Expansionseigenschaften beeinflussende Verbindung eine Erniedrigung des Expansionsvolumens und des mittleren Expansionskoeffizienten erreicht werden kann bei gleichzeitiger Steigerung der Expansionsgeschwindigkeit im Vergleich zu dem lediglich mit Wasser gewaschenen Schwefelsäure-Graphit.



1 **BEISPIEL 6**

Dieses Beispiel verdeutlicht den Einfluß von aromatischen Sulfonaten in der Waschflüssigkeit, wobei die Sulfonate in einer Konzentration von jeweils  
5 0,125 M eingesetzt worden sind.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 6 zusammengestellt.

10 **Tabelle 6**

	Natrium-Benzol-sulfonat	Naphthalin-sulfonsäure-natriumsalz	Naphthalin-1,5-disulfonsäure-dinatrium-salz	Naphthalin-trisulfonsäure-trinatrium-salz
15 Expansionsvolumen bzgl. Einwaage in [% · mg <sup>-1</sup> ]	332	121	181	282
T <sub>25</sub> in [°C]	241	258	272	243
T <sub>50</sub> in [°C]	282	345	339	300
T <sub>75</sub> in [°C]	335	393	378	349
T <sub>100</sub> in [°C]	424	462	437	445
20 Expansionsgeschwindigkeit im Bereich Onset 1 in [% · °C <sup>-1</sup> ]	1,30	0,55	1,30	2,32
Expansionsgeschwindigkeit im Bereich Onset 1 und 2 in [% · °C <sup>-1</sup> ]	1,30	-	-	-
Expansionsgeschwindigkeit im Bereich Onset 2 in [% · °C <sup>-1</sup> ]	19,03	-	-	-
25 Mittlerer Expansionskoeffizient zwischen TMA-Onset 1 und T <sub>100</sub> in [K <sup>-1</sup> ]	0,083	0,020	0,038	0,060

30 Aus der obigen Tabelle läßt sich ablesen, daß Naphthalinsulfonsäure-natriumsalz, Naphthalin-1,5-disulfonsäure-dinatriumsalz und Naphthalintrisulfonsäure-trinatriumsalz dazu geeignet sind, einen niedrigeren mittleren Expansionskoeffizienten zu erreichen bei variierenden Expansionsvolumina und Expansionsgeschwindigkeiten.

**1 BEISPIEL 7**

5 Dieses Beispiel verdeutlicht den Einfluß der Natriumbenzolsulfonat-Konzentration in der Waschflüssigkeit auf die Expansionseigenschaften der erhaltenen Schwefelsäure-Graphitpartikel.

10 Hierzu werden 5,0 g (0,42 Mol) Graphitpartikel der gleichen Teilchengröße wie in den vorhergehenden Beispielen in einem 100 ml Rundkolben vorgelegt, mit 1,0 ml (0,01 Mol) 30%-igem Wasserstoffperoxid und 7,5 ml Schwefelsäure (95% bis 97%) versetzt und bei Raumtemperatur während 19 Stunden gerührt. Anschließend wird mit einer wässrigen Lösung von Natriumbenzolsulfonat in variierenden Konzentrationen von 0,001 M bis 0,125 M bis zu einem pH-Wert von 3 bis 4 gewaschen. Die anschließende Trocknung der Schwefelsäure-Graphitpartikel erfolgt bei 60°C im Trockenschrank.

15

Die Eigenschaften der erhaltenen Graphitpartikel sind in der nachfolgenden Tabelle 7 aufgeführt.

20

25

30

35

1

Tabelle 7

5

10

15

	Natrium- benzol- sulfonat (0,125 M)	Natrium- benzol- sulfonat (0,0625 M)	Natrium- benzol- sulfonat (0,025 M)	Natrium- benzol- sulfonat (0,0125 M)	Natrium- benzol- sulfonat (0,001 M)
Expansionsvolumen bzgl. Einwaage in [% · mg <sup>-1</sup> ]	332	400	374	372	305
T <sub>25</sub> in [°C]	241	252	253	239	248
T <sub>50</sub> in [°C]	282	288	289	266	262
T <sub>75</sub> in [°C]	335	338	330	308	295
T <sub>100</sub> in [°C]	424	421	406	389	368
Expansionsgeschwindig- keit im Bereich Onset 1 in [% · °C <sup>-1</sup> ]	1,30	18,71	20,94	26,30	34,09
Expansionsgeschwindig- keit im Bereich Onset 1 und 2 in [% · °C <sup>-1</sup> ]	1,30	-	-	-	-
Expansionsgeschwindig- keit im Bereich Onset 2 in [% · °C <sup>-1</sup> ]	19,03	-	-	-	-
Mittlerer Expansionsko- effizient zwischen TMA- Onset 1 und T <sub>100</sub> in [K <sup>-1</sup> ]	0,083	0,114	0,117	0,123	0,128

Der Tabelle 7 läßt sich entnehmen, daß sich mit Natriumbenzolsulfonat in ei-  
 20 ner Konzentration von 0,001 M bis 0,0625 M eine deutliche Steigerung des  
 Expansionsvolumens, der Expansionsgeschwindigkeit und des mittleren Ex-  
 pansionskoeffizienten im Vergleich zu den lediglich mit Wasser gewaschenen  
 Graphitpartikeln erreichen läßt. Bei Anwendung von Natriumbenzolsulfonat  
 in einer Konzentration von 0,125 M ergeben sich die gleichen Eigenschaften,  
 25 jedoch eine etwas niedrigere Expansionsgeschwindigkeit im Bereich des On-  
 set.

Die obigen Angaben der Tabelle 7 zeigen, daß mit einer Konzentration von  
 0,0625 M das höchste Expansionsvolumen erzielt wird. Die Expansionsge-  
 30 schwindigkeit und der mittlere Expansionskoeffizient nehmen ebenfalls mit  
 steigender Natriumbenzolsulfonat-Konzentration ab. Weiterhin ist zu erken-  
 nen, daß das erzielbare Expansionsvolumen, die Expansionsgeschwindigkeit  
 im Onset-Bereich und der mittlere Expansionskoeffizient sich mit zunehmen-  
 der Kettenlänge verringern.

35

1 **BEISPIEL 8**

Dieses Beispiel verdeutlicht den Einfluß von aliphatischen und aromatischen Sulfonaten in einer Konzentration von 0,0625 M in der Waschflüssigkeit.

5

Zur Herstellung der Schwefelsäure-Graphitpartikel werden 5,0 g (0,42 Mol) Graphitpartikel der gleichen Teilchengröße wie in den vorhergehenden Beispielen in einen 100 ml Rundkolben vorgelegt, mit 1,0 ml (0,01 Mol) 30%-igem Wasserstoffperoxid und 7,5 ml Schwefelsäure (95% bis 97%) versetzt und bei Raumtemperatur während 19 Stunden gerührt. Anschließend wird mit einer wässrigen Lösung der in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Sulfonate in einer Konzentration von 0,0625 M bis zu einem pH-Wert von 3 bis 4 gewaschen. Die anschließende Trocknung der Graphit-Intercalationsverbindungen erfolgt bei 60°C im Trockenschrank.

15

Die Eigenschaften der erhaltenen Schwefelsäure-Graphitpartikel sind in der nachfolgenden Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8

20

	Natrium-1-butan-sulfonat	Natrium-1-decan-sulfonat	Natrium-dodecyl-benzolsulfonat	Toluolsulfon-säure-natriumsalz
Expansionsvolumen bzgl. Einwaage in [% · mg <sup>-1</sup> ]	434	502	269	378
T <sub>25</sub> in [°C]	238	239	232	248
T <sub>50</sub> in [°C]	265	271	274	294
T <sub>75</sub> in [°C]	306	312	328	333
T <sub>100</sub> in [°C]	387	401	415	412
Expansionsgeschwindigkeit im Bereich Onset 1 in [% · °C <sup>-1</sup> ]	36,47	26,29	4,56	15,00
Expansionsgeschwindigkeit im Bereich Onset 1 und 2 in [% · °C <sup>-1</sup> ]	-	-	2,12	-
Expansionsgeschwindigkeit im Bereich Onset 2 in [% · °C <sup>-1</sup> ]	-	-	10,21	-
Mittlerer Expansionskoeffizient zwischen TMA-Onset 1 und T <sub>100</sub> in [K <sup>-1</sup> ]	0,146	0,149	0,058	0,107

35

- 1 Es läßt sich der obigen Tabelle entnehmen, daß sich mit den angegebenen  
Sulfonaten durchwegs eine Erhöhung des Expansionsvolumens, der Expansi-  
onsgeschwindigkeit und mit Ausnahme von Natrium-Dodecylbenzolsulfonat  
auch des mittleren Expansionskoeffizienten gegenüber dem lediglich mit Was-  
5 ser gewaschenen Schwefelsäure-Graphit erreichen läßt.

**BEISPIEL 9**

- 10 Dieses Beispiel verdeutlicht die Wirkung von kationischen Tensiden mit Am-  
monium-Kopf, die in einer Konzentration von  $1,0 \cdot 10^{-3}$  M in der Waschflüs-  
sigkeit eingesetzt werden.

- 15 Die folgende Tabelle 9 zeigt die Expansionseigenschaften der Schwefelsäure-  
Graphitpartikel, die unter Einsatz dieser Waschflüssigkeiten und der Anwen-  
dung der Verfahrensweisen der vorhergehenden Beispiele erhalten worden  
sind.

**Tabelle 9**

	Tetra- EA-Br	Decyl- TMA-Br	Dodecyl- TMA-Br	Tetradecyl- TMA-Br	Octadecyl- TMA-Cl
20 Expansionsvolumen bzgl. Einwaage in [% · mg <sup>-1</sup> ]	321	312	321	304	300
T <sub>25</sub> in [°C]	257	233	241	238	244
T <sub>50</sub> in [°C]	288	253	266	270	275
T <sub>75</sub> in [°C]	325	288	302	308	318
25 T <sub>100</sub> in [°C]	382	368	373	384	380
Expansionsgeschwindig- keit im Bereich Onset 1 in [% · °C <sup>-1</sup> ]	19,15	1,18	26,74	1,53	26,42
Expansionsgeschwindig- keit im Bereich Onset 1 und 2 in [% · °C <sup>-1</sup> ]	-	1,18	-	1,53	-
30 Expansionsgeschwindig- keit im Bereich Onset 2 in [% · °C <sup>-1</sup> ]	-	27,44	-	17,91	-
Mittlerer Expansionsko- effizient zwischen TMA- Onset 1 und T <sub>100</sub> in [K <sup>-1</sup> ]	0,120	0,105	0,119	0,077	0,111

35

EA = ethylammonium, TMA = trimethylammonium

- 1 Der obigen Tabelle 9 läßt sich entnehmen, daß sich gegenüber den lediglich  
mit Wasser gewaschenen Schwefelsäure-Graphitpartikeln erfindungsgemäß  
eine deutliche Steigerung des Expansionsvolumens und des mittleren Expan-  
sionskoeffizienten erreichen läßt, während die Expansionsgeschwindigkeit in  
5 Abhängigkeit von den eingesetzten kationischen Tensiden variiert werden  
kann.

**BEISPIEL 10**

- 10 Dieses Beispiel verdeutlicht den Einfluß der Verwendung von anionischen  
Tensiden mit Carbonsäure-Kopf als Verbindungen zur Beeinflussung des Ex-  
pansionsverhaltens. Diese anionischen Tenside werden in einer Konzentration  
von 0,125 M eingesetzt.

15

**Tabelle 10**

	Natrium- acetat 0,125 M	Natrium- propionat 0,125 M	Natrium- caprylat 0,125 M	Natrium- stearat $1,6 \cdot 10^{-3}$ M	Natrium- oleat $8,0 \cdot 10^{-4}$ M	Natrium- benzoat 0,0625 M
20 Expansionsvolumen bzgl. Einwaage in [% · mg <sup>-1</sup> ]	254	308	179	375	326	383
T <sub>25</sub> in [°C]	247	245	354	230	236	249
T <sub>50</sub> in [°C]	274	278	384	257	261	291
T <sub>75</sub> in [°C]	313	323	407	297	294	338
T <sub>100</sub> in [°C]	379	402	459	379	370	443
25 Expansionsgeschwindig- keit im Bereich Onset 1 in [% · °C <sup>-1</sup> ]	17,50	17,94	1,71	6,71	26,97	15,35
Expansionsgeschwindig- keit im Bereich Onset 1 und 2 in [% · °C <sup>-1</sup> ]	-	-	-	6,71	-	-
Expansionsgeschwindig- keit im Bereich Onset 2 in [% · °C <sup>-1</sup> ]	-	-	-	21,74	-	-
30 Mittlerer Expansionsko- effizient zwischen TMA- Onset 1 und T <sub>100</sub> in [K <sup>-1</sup> ]	0,094	0,095	0,049	0,113	0,120	0,093

- Auch diese Tabelle verdeutlicht, daß das Expansionsverhalten der Schwefel-  
säure-Graphitpartikel gezielt durch den Einsatz der verwendeten anionischen  
35 Tenside in der Waschflüssigkeit gesteuert werden kann.

- 1 Die obigen Beispiele lassen erkennen, daß es mit Hilfe des erfindungsgemä-  
ßen Verfahrens ohne weiteres möglich ist, durch Variation der in der verwen-  
deten Waschflüssigkeit eingesetzten, die Expansionseigenschaften beeinflus-  
senden Verbindungen beziehungsweise deren Konzentration die Expansions-  
5 eigenschaften der erhaltenen Schwefelsäure-Graphitpartikel in gewünschter  
Weise zu variieren und damit in Hinblick auf den Einsatz als intumeszieren-  
des Brandschutzadditiv für die Herstellung von Flammenschutz-Zusammenset-  
zungen zu optimieren.

10

15

20

25

30

35

1

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Steuerung der Expansionseigenschaften von thermisch expandierbaren Schwefelsäure-Graphitpartikeln, **dadurch gekennzeichnet**,  
5 daß man die durch Umsetzung von Graphitpartikeln mit Schwefelsäure in Gegenwart eines Oxidationsmittels hergestellten Schwefelsäure-Graphitpartikel mit einer die Expansionseigenschaften beeinflussende Verbindungen enthaltenden wässrigen Waschflüssigkeit bis zu einem pH-Wert im Bereich von 2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 7, gemessen in der von den gewaschenen Schwefelsäure-Graphitpartikeln abgetrennten Waschflüssigkeit, wäscht und dann trocknet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Waschflüssigkeit als die Expansionseigenschaften der Schwefelsäure-Graphitpartikel beeinflussende Verbindung mindestens einen Vertreter der Sulfate, Hydrogensulfate, Sulfite, Hydrogensulfite, Nitrate, Phosphate, Hydrogenphosphate, Dihydrogenphosphate und Acetate von Natrium, Kalium, Magnesium, Mangan, Eisen, Kupfer, Zink und Aluminium; Wasserstoffperoxid, Iodsäure, Bromsäure, Permangansäure, Perchlorsäure und Peroxodischwefelsäure; Peroxide, Iodate, Bromate, Permanganate, Perchlorate und Peroxodisulfate von Natrium und Kalium; Natriumsalze von Benzolsulfonsäure, Benzol-1,3-disulfonsäure, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylbenzolsulfonsäuren, Naphthalinsulfonsäure, aromatischen und aliphatischen Aminosulfonsäuren und C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylsulfonsäuren; Natrium-C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-alkylsulfate; Natriumsalze von gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Carbonsäuren; und gesättigte oder ungesättigte, aliphatische, quartäre Ammoniumsalze der Formel N(R)<sub>4</sub><sup>+</sup> X<sup>-</sup>, in der R unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylgruppen und X<sup>-</sup> ein Anion bedeuten, umfassenden Gruppe in gelöster oder dispergierter Form enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Waschflüssigkeit die die Expansionseigenschaften beeinflussende Verbindung in einer Konzentration von 10<sup>-5</sup> bis 10 Mol/l, vorzugsweise 10<sup>-4</sup> bis 1 Mol/l enthält

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Waschflüssigkeit als das Expansionsvolumen [%·mg<sup>-1</sup>] der Schwefelsäure-Graphitpartikel erhöhende Verbindung mindesten einen Vertreter der Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,



1 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, NaBrO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COONa,  
NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Natriumbenzolsulfonat, Naphthalintrisulfonsäure-Trinatriumsalz,  
Natrium-1-butansulfonat, Natrium-1-decansulfonat, Natrium-dodecylbenzol-  
5 sulfonat, Toluolsulfonsäure-Natriumsalz, Tetraethylammoniumbromid, Decyl-  
trimethylammoniumbromid, Dodecyl-trimethylammoniumbromid, Tetradecyl-  
trimethylammoniumbromid, Octadecyl-trimethylammoniumchlorid, Natrium-  
acetat, Natriumpropionat, Natriumstearat, Natriumoleat und Natriumbenzoat  
umfassenden Gruppe in gelöster oder dispergierter Form enthält.

10 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß  
die Waschflüssigkeit als die Expansionsgeschwindigkeit [%·°C<sup>-1</sup>] der Schwefel-  
säure-Graphitpartikel im Bereich Onset erhöhende Verbindung mindesten ei-  
nen Vertreter der Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>,  
(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, KMnO<sub>4</sub>, NaBrO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Natriumbenzolsulfonat  
15 in einer Konzentration von weniger als 0,0125 Mol/l, Natrium-1-butansulfo-  
nat, Natrium-1-decansulfonat, Natrium-dodecylbenzolsulfonat, Toluolsulfon-  
säure-Natriumsalz, Tetraethylammoniumbromid, Dodecyl-trimethylammoni-  
umbromid, Octadecyl-trimethylammoniumchlorid, Natriumacetat, Natrium-  
propionat, Natriumstearat, Natriumoleat und Natriumbenzoat umfassenden  
20 Gruppe in gelöster oder dispergierter Form enthält.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß  
die Waschflüssigkeit als den mittleren Expansionskoeffizienten [K<sup>-1</sup>] der  
Schwefelsäure-Graphitpartikel erhöhende Verbindung mindesten einen Vertre-  
ter der Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>,  
NaBrO<sub>3</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Natriumbenzolsulfonat, Natrium-1-butansulfonat, Natri-  
um-1-decansulfonat, Toluolsulfonsäure-Natriumsalz, Tetraethylammonium-  
bromid, Decyl-trimethylammoniumbromid, Dodecyl-trimethylammoniumbro-  
mid, Tetradecyl-triethylammoniumbromid, Octadecyl-trimethylammonium-  
25 chlorid, Natriumacetat, Natriumpropionat, Natriumstearat, Natriumoleat und  
Natriumbenzoat umfassenden Gruppe in gelöster oder dispergierter Form ent-  
hält.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennz ichnet**, daß  
35 die Waschflüssigkeit als das Expansionsvolumen [%·mg<sup>-1</sup>] der Schwefelsäure-  
Graphitpartikel erniedrigende Verbindung mindesten einen Vertreter der  
MnSO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KMnO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>, Naphthalinsulfonsäure-Natriumsalz,

1 Naphthalin-1,5-disulfonsäure-Dinatriumsalz und Natriumcaprylat umfassen-  
den Gruppe in gelöster oder dispergierter Form enthält.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß  
5 die Waschflüssigkeit als die Expansionsgeschwindigkeit [ $\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ] der Schwefel-  
säure-Graphitpartikel im Bereich Onset erniedrigende Verbindung mindesten  
einen Vertreter der  $\text{FeSO}_4$ , Natriumbenzolsulfonat in einer Konzentration von  
 $\geq 0,0125 \text{ Mol/l}$ , Decyl-trimethylammoniumbromid, Tetradecyl-trimethylammo-  
niumbromid, Naphthalinsulfonsäure-Natriumsalz, Naphthalin-1,5-disulfon-  
10 säure-Dinatriumsalz, Naphthalintrisulfonsäure-Trinatriumsalz, und Natrium-  
caprylat umfassenden Gruppe in gelöster oder dispergierter Form enthält.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß  
die Waschflüssigkeit als den mittleren Expansionskoeffizienten [ $\text{K}^{-1}$ ] der  
15 Schwefelsäure-Graphitpartikel erniedrigende Verbindung mindesten einen  
Vertreter der  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ , Naphthalinsulfonsäure-Natrium-  
salz, Naphthalin-1,5-disulfonsäure-Dinatriumsalz, Naphthalintrisulfonsäure-  
Trinatriumsalz, Natrium-dodecylbenzolsulfonat und Natriumcaprylat umfas-  
senden Gruppe in gelöster oder dispergierter Form enthält.

20

10. Verwendung der nach den Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 er-  
hältlichen, thermisch expandierbaren Schwefelsäure-Graphitpartikel als intu-  
meszierendes Brandschutzadditiv für die Herstellung von Flammenschutz-Zu-  
sammensetzungen insbesondere für Brandschutz-Abdichtungen von Durch-  
25 brüchen, Durchführungen und sonstigen Öffnungen in Wänden, Böden und/  
oder Decken von Gebäuden.

30

35

1

**Zusammenfassung****Verfahren zur Steuerung der Expansionseigenschaften von thermisch expandierbaren Schwefelsäure-Graphitpartikeln und deren Verwendung**

5

10

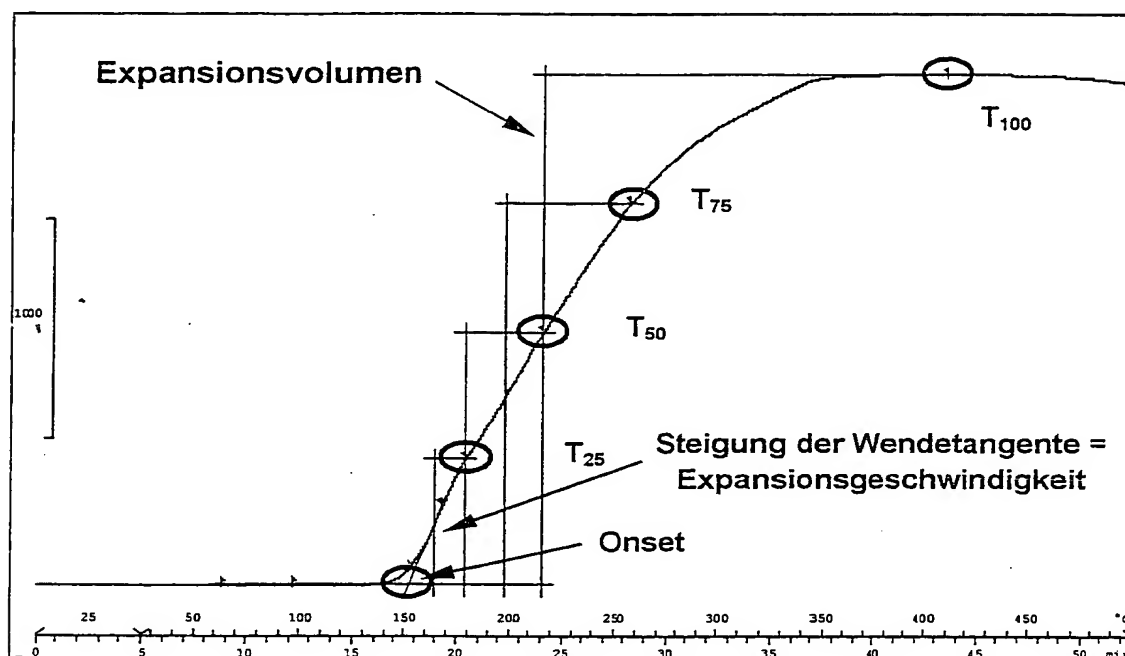
Beschrieben werden ein Verfahren zur Steuerung der Expansionseigenschaften von thermisch expandierbaren Schwefelsäure-Graphitpartikeln, welches darin besteht, daß man die durch Umsetzung von Graphitpartikeln mit Schwefelsäure in Gegenwart eines Oxidationsmittels hergestellten Schwefelsäure-Graphitpartikel mit einer die Expansionseigenschaften beeinflussende Verbindungen enthaltenden wässrigen Waschflüssigkeit bis zu einem pH-Wert im Bereich von 2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 7, gemessen in der von den gewaschenen Schwefelsäure-Graphitpartikeln abgetrennten Waschflüssigkeit, wäscht und dann trocknet, sowie die Verwendung der in dieser Weise erhältlichen, thermisch expandierbaren Schwefelsäure-Graphitpartikel als intumescierendes Brandschutzadditiv für die Herstellung von Flammenschutz-Zusammensetzungen insbesondere für Brandschutz-Abdichtungen von Durchbrüchen, Durchführungen und sonstigen Öffnungen in Wänden, Böden und/oder Decken von Gebäuden.

20

25

30

35



**Figur 1:**

TMA-Kurve einer Schwefelsäure-Graphitintercalationsverbindung